

?S PN=JP 55050467

S3 1 PN=JP 55050467

?T S3/5

3/5/1

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2001 DERWENT INFO LTD. All rts. reserv.

002519372

WPI Acc No: 1980-37401C/198021

Treatment of chromium-contg. waste liq. - by treating with cation exchange resin so that chromium and other metals are adsorbed treating with mineral acid then processing eluate

Patent Assignee: KATSUKAWA H (KATS-I)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 55050467	A	19800412				198021 B

Priority Applications (No Type Date): JP 78122637 A 19781006

Abstract (Basic): JP 55050467 A

Treatment of a chromium-contg. waste liq. comprises treating it with a cation exchange resin or other metal adsorbent so that chromium other than CrO₃ (sic) and another metal e.g. aluminium are adsorbed onto it. The adsorbed substances are treated with a mineral acid, and the resulting liq. is treated with alkali to separate the Al as the hydroxide, and then adjusted to pH >10, and treated with a cation exchange resin and/or a metal adsorbent to adsorb off the alkali component so that the chromic acid and the mineral acid are sepd. to be utilised as regenerating liq. for the cation exchange resin.

Chromium can be recovered without the need for redn. nor causing any public nuisance since effluent from each step can be reused.

Title Terms: TREAT: CHROMIUM; CONTAIN: WASTE; LIQUID; TREAT: CATION; EXCHANGE; RESIN; SO: CHROMIUM; METAL; ADSORB; TREAT: MINERAL; ACID; PROCESS: ELUTION

Derwent Class: D15; E31; J01; M11

International Patent Class (Additional): C02F-001/62; C23F-007/26;

C25D-021/18

File Segment: CPI

① 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

② 公開特許公報 (A)

昭55—50467

⑤ Int. Cl.³
C 23 F 7/26
C 02 F 1/62
C 25 D 21/18

識別記号

庁内整理番号
7537—4K
6921—4D
7206—4K

④ 公開 昭和55年(1980)4月12日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑤ クロム含有排水の処理法

⑦ 発明者 五味透

御殿場市東田中482—1

② 特 願 昭53—122637

⑦ 出 願 人 勝川平太郎

② 出 願 昭53(1978)10月6日

東京都大田区田園調布2丁目6

⑦ 発 明 者 迫谷昭雄

番11号

御殿場市川島田1859

⑦ 代 理 人 弁理士 保高春一

明 細 書

1. 発明の名称 クロム含有排水の処理法

2. 特許請求の範囲

1. 3価のクロム塩と他の金属の硫酸酸性塩に硫酸を含有しまたは含有しない排水に、アルカリを添加して他の金属を水酸化として分離し、その残液を pH 10 以上として6価クロム酸アルカリとなし、陽イオン交換樹脂または金属吸着剤もしくは両者でアルカリ分を吸着除去し、残りをクロム酸と硫酸とに分離することを特徴とするクロム含有排水の処理法。

2. 3価のクロム塩と他の金属の硫酸酸性塩に硫酸を含有しまたは含有しない排水が、クロム含有排水を陽イオン交換樹脂またはその他の金属吸着剤で CrO_3 以外のクロムと他の金属を吸着させ、該吸着物を硫酸で処理して得た排水である特許請求の範囲第1項記載のクロム含有排水の処理法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はクロム酸、クロム酸塩を処理剤として

使用した処理排水の処理法に関するものである。

金属の表面処理例えば、アルミニウムの表面に酸化被膜を形成したり、あるいは表面研磨等を行なう化成処理液(リン酸とクロム酸と主成分とする液)や、クロムメッキするクロムメッキ液、または鉄、ニッケル、クロム、亜鉛、チタン、スズ等の金属のクロメート処理液(重クロム酸ソーダ、クロム酸ソーダと硫酸を主成分とする液)等多くクロム酸、クロム酸塩を含有する各種の処理液がある。

これらの処理液は処理に伴い次第に老化して処理できなくなり、クロム酸、クロム酸塩、処理金属の硫酸塩、硫酸を含まない排水となる。これらの排水中には貴重なクロム酸、クロム酸塩が多量に含有されており、貴重な資源であるに拘らず、従来廃棄されている。しかし、含有されているクロムが6価のクロムである場合は、公害の原因となるので、これらの排水中の6価のクロムを3価のクロムに還元処理し、同時に含有する硫酸をアルカリで中和して廃棄している。

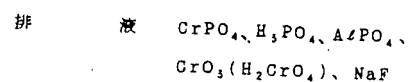
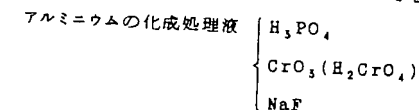
(1)

(2)

しかしながら、クロムを例えば亜硫酸ソーダ、硫酸第Ⅰ鉄、有機還元剤等で還元することは非常に困難であるばかりでなく還元剤品中和剤を必要とし、しかもクロムは回収し得ない間点がある。

本発明はこの問題点を解消し、これらの排液からクロム酸を回収して再利用すると共に、排水の廃棄による公害を防止する排液の処理法を提供せんとするものである。

本発明の方法をアルミニウムの化成処理液を使用した場合の排液の処理法について図示すると、



陽イオン交換樹脂($\text{R}_1\text{-H}$) \rightarrow
て処理する

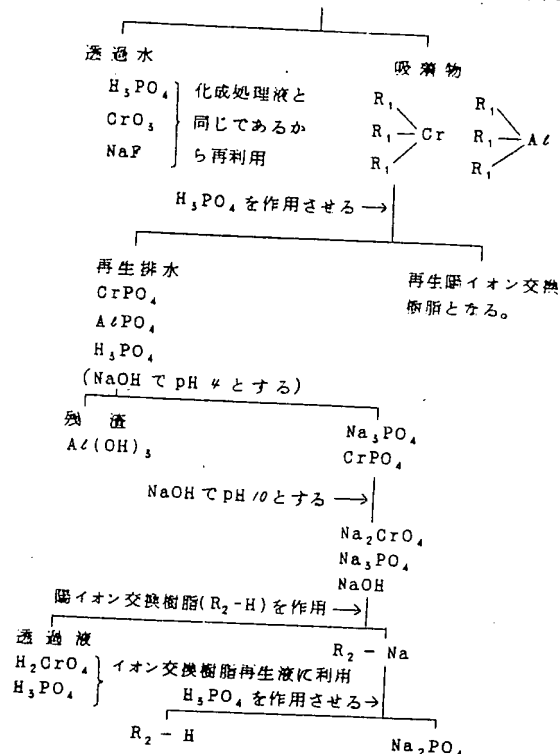
(3)

アルミニウムの化成処理液の排液を陽イオン交換樹脂で処理すると、Cr、Alは陽イオン交換樹脂に吸着され、透過水は化成処理液とその組成が同じとなるので化成処理液として再使用される。他方の吸着物に H_3PO_4 を作用させると、陽イオン交換樹脂は再生され、再生排水は CrPO_4 、 AlPO_4 と過剰の H_3PO_4 の混合液となる。この混合液からアルミニウムを分離するため、アルカリをアルミニウムが水酸化物を生成する範囲内のpH域とするまで添加する。これによりアルミニウムは水酸化物となり沈殿分離し得られる。

このpH域は金属の種類によつて異なり、アルミニウムの場合はpH 4~10、鉄の場合はpH 9.5以上である。アルミニウムの不純物が取除かれた残液は3価のクロムと塩との混合液となるので、アルカリでpH 10とするとクロムはクロム酸アルカリ(Crは6価となる)となる。

この混合液を陽イオン交換樹脂により処理すると、クロム酸アルカリはクロム酸となりまた塩は鉍酸となりアルカリは水となるので、前記のイオ

(5)



(4)

ン交換樹脂の再生液として再利用し得られる。

アルカリを吸着した陽イオン交換樹脂は硫酸を作用させることによつて再生され、残液は硫酸ソーダとなる。硫酸ソーダは放流または鉍酸として再生する。

本発明の方法はクロム酸の特性を巧に利用し、すなわち、 CrO_3 (無水クロム酸)は水中にあると、 H_2CrO_4 となり、 H^+ 、 CrO_4^{2-} の原子団として解離する。従つて、陽イオン交換樹脂にはいずれも作用せず透過水となりそのまま処理液として再利用し得られる。しかも、陽イオン交換樹脂の再生によつて得られる再生液のクロム塩、他の金属(アルミニウム)塩は従来は中和によりそのまま廃棄していたが、本発明においてはpHの調整によりアルミニウムが水酸化物となるpH域となし、アルミニウムを分離しクロムを再びクロム酸アルカリ(Crは6価となる)として回収しようとするものである。そして再び陽イオン交換樹脂等の吸着剤を利用してクロム酸と鉍酸となし、これは陽イオン交換樹脂の再生液として利用するも

(6)

のである。

従つて、本発明によると、従来のように還元処理するを必要とせず、クロムは回収すると共に、各工程で排出する液も再利用し得られ公害も生ずることもない優れた作用効果を奏するものである。

前記例はアルミニウムの化成処理液について述べたが、クロムメッキ液は前記のアルミニウムが鉄に、燐酸が硫酸と変るのみで、全同様な処理を行なうことができる。

実施例

アルミニウムの化成処理液の老化液を陽イオン交換樹脂を直径2cmのガラス管内に30cmの高さに充填した管内にダウンフローで200 cc/hrの割合で1時間通液した。化成処理原液と通液後の液組成は次の通りであつた。

化成処理原液の液組成

H_3PO_4 30 g/l, CrO_3 10 g/l, NaF 5 g/l

通液後の液組成

H_3PO_4 49.5 g/l, Cr_2O_3 8.0 g/l, NaF 5.0 g/l

この通液後の液は液組成を原液組成に補正して原

(7)

液として使用する。

陽イオン交換樹脂を再生するために5% H_3PO_4 液で処理した。得られた再生液の液組成は次の通りであつた。

$AlPO_4$ 3.7 g/l, $CrPO_4$ 3.0 g/l、過剰量の H_3PH_4 、この再生液に5% $NaOH$ を加えてpH 5.0とし $Al(OH)_3$ の沈殿を生成させこれを分離した。

残液に5% $NaOH$ を更に加えpHを10.0とした。クロムはクロム酸アルカリ(Crは6価となる)となる。これを陽イオン交換樹脂層中に通液した。通液後の液組成は次の通りであつた。 H_3PO_4 5 g/l, H_2Cr_4 2.36 g/l、

この液はイオン交換樹脂の再生液として使用し得られる。アルカリを吸着した前記陽イオン交換樹脂は5%の H_3PO_4 で再生した。

再生排液中のCrは1.0 ppm以下となるので放流し得られる。

(8)